

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

PCT

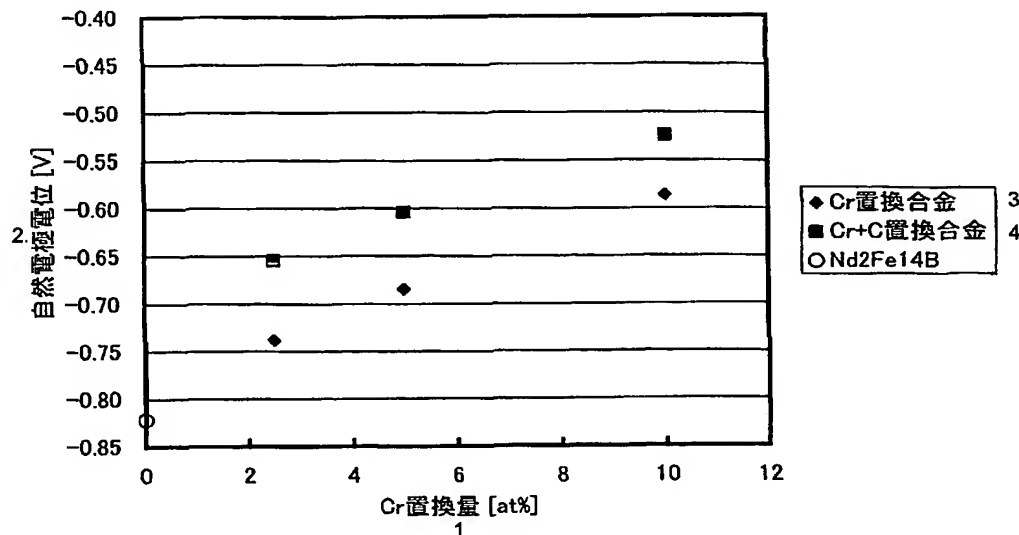
(10) 国際公開番号
WO 03/107362 A1

- (51) 国際特許分類: H01F 1/04, 01/08 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福住 正文 (FUKUZUMI, Masafumi) [JP/JP]; 〒578-0931 大阪府東大阪市 花園東町 1-15-12 Osaka (JP). 金子 裕治 (KANEKO, Yuji) [JP/JP]; 〒611-0002 京都府宇治市 木幡御蔵山 39-207 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/07231
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 6 日 (06.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-173330 2002 年 6 月 13 日 (13.06.2002) JP (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友特殊金属株式会社 (SUMITOMO SPECIAL METALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目 7 番 19 号 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: RARE EARTH SINTERED MAGNET AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 希土類焼結磁石およびその製造方法



- 1...AMOUNT SUBSTITUTED WITH Cr [at %]
2...NATURAL ELECTRODE POTENTIAL [V]
3...ALLOY SUBSTITUTED WITH Cr
4...ALLOY SUBSTITUTED WITH (Cr+C)

(57) Abstract: A rare earth sintered magnet which has a main phase of an $R_2T_{14}Q$ type tetragonal compound (R represents at least one rare earth element, T represents at least one transition metal comprising Fe, and Q represents boron and/or carbon) and a grain boundary phase surrounding the main phase, characterized in that the $R_2T_{14}Q$ type tetragonal compound in the main phase comprises, as essential elements, Cr substituting for

[続葉有]



WO 03/107362 A1



TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

a part of Fe and carbon substituting for a part of boron, and the main phase has a carbon concentration higher than that of the grain boundary phase; and a method for producing the rare earth sintered magnet. The rare earth sintered magnet is excellent in corrosion resistance and sintering characteristics.

(57) 要約: 耐腐食性および焼結性に優れた希土類焼結磁石、および、その製造方法を提供する。 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物 (Rは少なくとも1種の希土類元素、TはFeを必須とする少なくとも一種の遷移金属元素、Qは硼素および/または炭素) の主相と、主相を取り囲む粒界相とを有する希土類焼結磁石である。主相における $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物は、Feの一部を置換したCrと、硼素の一部を置換した炭素とを必須元素として含有し、主相の炭素濃度は、粒界相の炭素濃度よりも高いことを特徴とする。

明 細 書

希土類焼結磁石およびその製造方法

技 術 分 野

5 本発明は、希土類焼結磁石およびその製造方法に関する。

背 景 技 術

希土類合金の焼結磁石（永久磁石）は、一般に、希土類合金の粉末をプレス成形し、得られた粉末の成形体を焼結し、時効処理することによって製造される。現在、希土類・コバルト系磁石と、希土類・鉄・硼素系磁石の二種類が各分野で広く用いられている。なかでも、希土類・鉄・硼素系磁石（以下、「 $R-Fe-B$ 系磁石」と称する。RはYを含む希土類元素、Feは鉄、Bは硼素である。）は、種々の磁石の中で最も高い最大磁気エネルギー積を示し、価格も比較的安い

10

15

ため、各種電子機器へ積極的に採用されている。

$R-Fe-B$ 系焼結磁石は、主に $R_2Fe_{14}B$ の正方晶化合物からなる主相、Nd等からなるRリッチ相、およびBリッチ相から構成されている。 $R-Fe-B$ 系焼結磁石は、例えば、米国特許第4, 770, 723号および米国特許第4, 792, 368号の明細書

20

に記載されている。

このような磁石となる $R-Fe-B$ 系合金を作製するために、従来はインゴット鑄造法が用いられてきた。一般的なインゴット鑄造法によると、出発原料である希土類金属、電解鉄およびフェロボロ

ン合金を高周波溶解し、得られた溶湯を鑄型内で比較的ゆっくりと冷却することによって合金インゴットが作製される。

近年、合金の溶湯を単ロール、双ロール、回転ディスク、または回転円筒鑄型の内面などと接触させることによって、比較的速く冷却し、合金溶湯から、インゴットよりも薄い凝固合金（「合金フレイク」と称することにする。）を作製するストリップキャスト法や遠心鑄造法に代表される急冷法が注目されている。このような急冷法によって作製された合金片の厚さは、一般に、約0.03mm以上約10mm以下の範囲にある。急冷法によると、合金溶湯は冷却ロールに接触した面（ロール接触面）から凝固し始め、ロール接触面から厚さ方向に結晶が柱状に成長してゆく。その結果、ストリップキャスト法などによって作製された急冷合金は、短軸方向のサイズが約0.1 μ m以上約100 μ m以下で、長軸方向のサイズが約5 μ m以上約500 μ m以下の $R_2Fe_{14}B$ 結晶相と、 $R_2Fe_{14}B$ 結晶相の粒界に分散して存在するRリッチ相とを含有する組織を持つにいたる。Rリッチ相は希土類元素Rの濃度が比較的高い非磁性相であり、その厚さ（粒界の幅に相当する）は約10 μ m以下になる。

急冷合金は、従来のインゴット鑄造法（金型鑄造法）によって作製された合金（インゴット合金）に比較して相対的に短い時間（冷却速度：10²°C/秒以上、10⁴°C/秒以下）で冷却されているため、組織が微細化され、結晶粒径が小さいという特徴を有している。また、粒界の面積が広く、Rリッチ相は粒界内に広く広がって

いるため、Rリッチ相の分散性にも優れるという利点がある。これらの特徴が故に、急冷合金を用いることによって、優れた磁気特性を有する磁石を製造することができる。

プレス成形に供される合金粉末は、上記方法などで作製された合金塊を、例えば水素吸蔵法および／または種々の機械的粉砕法（例えば、ディスクミルが用いられる）で粉砕し、得られた粗粉末（例えば、平均粒径 $10\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ ）を例えばジェットミルを用いた乾式粉砕法で微粉砕することによって得られる。

プレス成形に供せられるR-Fe-B系合金粉末の平均粒径は、磁気特性の観点から、 $1.5\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましい。なお、粉末の「平均粒径」は、特にことわらない限り、ここでは、質量中位径（mass median diameter：MMD）を指すことにする。

上記の方法で作製された希土類焼結磁石は、耐腐食性が悪く、非常に錆びやすいという問題を有している。耐腐食性を改善するため、めっきや蒸着によって焼結磁石の表面に保護膜を形成する必要がある。このような保護膜形成工程は、製造コストを増加させるという欠点を有しているため、磁石合金そのものの耐腐食性を向上させることが強く求められている。

本出願人は、主相にCrを導入することにより、希土類焼結磁石の耐腐食性が向上することを見だし、特開平4-268051号公報に開示している。しかし、耐腐食性を向上させるに足る充分な量のCrを添加した場合、磁石の残留磁束密度 B_r が低下し、その

結果、最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ も低下するという問題がある。また、焼結磁石における粒界の耐腐食性は、Cr の添加によって充分に向上しないという問題もある。

一方、炭素 (C) を焼結磁石の粒界相に濃縮させ、C 濃度の相対的に高い粒界相で主相を取り囲むことにより、耐腐食性を向上させることが提案されている（特開平 4-268051 号公報）。この技術によれば、添加した C は粒界で Nd などの希土類元素 R と結合しやすく、焼結性が低下するという問題がある。

本発明は、上記の諸点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、耐腐食性および焼結性に優れた希土類焼結磁石とその製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明の希土類焼結磁石は、 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物（R は少なくとも 1 種の希土類元素、T は Fe を必須とする少なくとも 1 種の遷移金属元素、Q は硼素および／または炭素）の主相と、前記主相を取り囲む粒界相とを有する希土類焼結磁石であって、前記主相における前記 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物は、Fe の一部を置換した Cr と、硼素の一部を置換した炭素とを必須元素として含有し、前記主相の炭素濃度は、粒界相の炭素濃度よりも高いことを特徴とする。

好ましい実施形態において、前記粒界相は、粒界相全体の 50 原子%以上 90 原子%以下を占める Co を含有している。

好ましい実施形態において、前記粒界相は R_3Co 化合物を含んでいる。

好ましい実施形態において、前記主相における前記 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物は、Feの一部を置換したCoを必須元素として含有している。

好ましい実施形態において、Rの含有濃度は12原子%以上18原子%以下、Tの含有濃度は60原子%以上88原子%以下、Crの含有濃度は0.1原子%以上2.4原子%以下、Bの含有濃度は0.5原子%以上13原子%以下、Cの含有濃度は0.4原子%以上4.5原子%以下である。

本発明の希土類焼結磁石は、 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物（Rは少なくとも1種の希土類元素、TはFeを必須とする少なくとも1種の遷移金属元素、Qは硼素および／または炭素）の主相と、前記主相を取り囲む粒界相とを有する希土類焼結磁石であって、前記 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物の自然電極電位が-0.75V以上であることを特徴とする。

好ましい実施形態において、前記 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物の自然電極電位と前記粒界相の自然電極電位との差異が0.6V以下であることを特徴とする。

本発明による希土類磁石の製造方法は、 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物（Rは少なくとも1種の希土類元素、TはFeを必須とする少なくとも1種の遷移金属元素、Qは硼素および／または炭素）の主相と、前記主相を取り囲む粒界相とを有する希土類焼結磁石の製造方

法であって、 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物を全体の50体積%以上含み、Cr、硼素、および炭素を必須元素として含有する主相用合金、ならびに、RおよびCoを含有する液相用合金の粉末を用意する工程と、前記粉末を焼結し、それによって、前記主相の炭素濃度が前記粒界相の炭素濃度よりも高い希土類焼結磁石を作製する工程とを含む。

好ましい実施形態では、前記主相用合金におけるRの含有濃度は11原子%以上16原子%以下、Tの含有濃度は60原子%以上87原子%以下、Crの含有濃度は0.2原子%以上2.5原子%以下、Bの含有濃度は1原子%以上14原子%以下、Cの含有濃度は0.5原子%以上5.0原子%以下である。

好ましい実施形態において、前記主相用合金として、0.8質量%以上1.0質量%以下のQを含有する第1合金と、1.2質量%以上1.4質量%以下のQを含有する第2合金とを用いる。また、第1合金と第2合金の重量比を3:1~1:3の範囲に設定することが好ましい。

好ましい実施形態では、前記液相用合金におけるRの含有濃度は60原子%以上80原子%以下、Coの含有濃度20原子%以上40原子%以下である。

好ましい実施形態では、前記主相用合金および前記液相用合金の合計に対する前記液相用合金の比は、2体積%以上20体積%以下の範囲内に設定される。

好ましい実施形態では、前記主相用合金のため原料合金の溶湯を

用意する工程と、前記原料合金の溶湯を $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下の速度で冷却し、凝固させる工程とを更に含む。

図面の簡単な説明

5 図1は、自然電極電位を測定するための装置（ポテンシオスタット）の構成を示す図である。

図2は、 $\text{Nd}_{1.8}\text{Fe}_{82.2}\text{B}_{6.0}$ 合金の分極曲線を示すグラフである。

10 図3は、 $\text{Nd}_{1.8}\text{Fe}_{82.2-x}\text{Co}_x\text{B}_{6.0}$ 合金（ $x=0, 5, 10, 20, 50$ ）の分極曲線を示すグラフである。

図4は、 Co によって Fe の一部が置換された主相合金（ $\text{Nd}_{1.8}\text{Fe}_{82.2-x}\text{Co}_x\text{B}_{6.0}$ ）および粒界相に含まれ得る金属間化合物の自然電極電位と Co 置換量との関係を示すグラフである。

15 図5は、腐食試験による重量変化量と自然電極電位との関係を示すグラフである。

図6は、 Co 、 Ni 、 Cr 、および Al で Fe を置換した主相合金における自然電極電位と置換量との関係を示すグラフである。

図7は、 Co 置換合金および $\text{Co}+\text{C}$ 置換合金における置換量と自然電極電位との関係を示すグラフである。

20 図8は、 Ni 置換合金および $\text{Ni}+\text{C}$ 置換合金における置換量と自然電極電位との関係を示すグラフである。

図9は、 Cr 置換合金および $\text{Cr}+\text{C}$ 置換合金における置換量と自然電極電位との関係を示すグラフである。

図10は、水素粉碎処理（脆化処理）のプロセスを示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

5 本発明の希土類焼結磁石は、 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物（Rは少なくとも1種の希土類元素、TはFeを必須とする少なくとも1種の遷移金属元素、Qは硼素および／または炭素）の主相と、主相を取り囲む粒界相とを有する希土類焼結磁石である。ここで、希土類元素とは、Y（イットリウム）を含むものとする。

10 本発明の主要な特徴は、主相における $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物が、Feの一部を置換したCrと、硼素（B）の一部を置換した炭素（C）とを必須元素として含有している点と、主相のC濃度が粒界相のC濃度よりも高い点にある。

15 なお、本明細書において、「Feの一部を置換したCr」とは、 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物の結晶を構成するFeの存在するサイトと同種のサイトにCrが存在していることを意味し、必ずしも、特定のサイトにおいてFe原子が実際にCr原子によって置換される必要は無い。また、同様に、「Bの一部を置換したC」とは、 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物の結晶を構成するBの存在するサイトと同種のサイトにCrが存在していることを意味し、必ずしも、特定の
20 サイトにおいてB原子が実際にC原子によって置換される必要は無い。

このような構成を備えた本発明の焼結磁石によれば、磁石特性の

大きな劣化を招かない程度にCr添加量を抑え（例えば磁石全体の2原子%以下）、かつ、Cの同時添加による焼結性の低下も引き起こすことなく、耐腐食性を格段に高めることができる。

CrおよびCを添加し、かつ、主相中におけるCrおよびCの濃度を粒界相中における濃度よりも高くするための好ましい方法については、のちに詳しく説明する。ここでは、まず、CrおよびCの添加によって $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物の耐腐食性が向上するメカニズムを、実験結果に基づいて、詳細に説明する。

[耐腐食性と自然電極電位]

一般に金属の腐食は、その金属よりも貴となる電位の不純物金属が存在すると促進される。不純物金属が局部カソードとなり、電池反応が起こりやすくなるためである。このため、希土類磁石を構成する合金の自然電極電位を高めることが耐腐食性を高めるためには有効であると考えられる。一方、希土類焼結磁石の腐食は、主相と粒界相との間の電位差による電池反応によっても進行すると考えられる。

しかしながら、耐腐食性を向上させるために、どのような種類の添加元素をどの程度添加するべきかについては、定量的評価の可能な指針は存在していなかった。そこで、本発明者は、主相および粒界相を構成する各種合金の電位を分極曲線測定によって定量的に評価し、腐食しにくい（錆びにくい）希土類焼結磁石の構造を解析した。

図1は、各種金属または合金の自然電極電位測定に用いることが

できるポテンシostat装置の概略構成を示している。図1は、試片（Sample）をアノード電極として用いたときの電子（ e^- ）の経路を模式的に示している。

合金の自然電極電位測定は、図1に示す装置を用いた動電位法で行うことができる。具体的には、溶液中に試料合金電極（Sample）とPtからなる基準電極（対極）と浸し、両電極間に印加する電圧を変化させる。印加電圧の上昇に伴って、試料合金電極を構成する合金の一部がイオン化し、電子を試料合金電極内に放出する。この電子は、対極（Ptからなる基準電極）に移動する。このとき、電流計を通過する電子数を電流密度として計測し、印加電圧に対する計測値をグラフにプロットしていくと、分極曲線が得られる。

本明細書における自然電極電位の測定値は、いずれも、以下の測定条件のもとで得たものである。

- ・ 試料表面積を 1 cm^2 、分極幅を 2.0 V 、試料表面の平均粗度を $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以下に設定し、電圧の掃引速度を 5 mV/秒 に設定する。

- ・ 照合電極としては Hg_2Cl_2 を用い、対極としては Pt 電極を用いる。

- ・ 溶存酸素によるカソード反応を抑制するため、測定前に溶液を10分以上窒素でバブリングして溶存酸素を追い出す。測定中は大気中から溶液へ酸素が溶けることを防止するため、液面上で窒素ガスフローを行う。

- ・ 溶液として、 $2.5\%\text{ Na}_2\text{SO}_4$ （ $\text{pH}6.4$ ）を用い、溶

液の温度を20℃に設定する。

このような測定条件のもとで得られた分極曲線の一例を図2に示す。図2は、 $Nd_{11.8}Fe_{82.2}B_{6.0}$ 合金の分極曲線を示している。図2のグラフにおける縦軸は、ポテンシオスタット装置における電極間の電流密度を示し、横軸は試料電極の電位を示している。5
試料電極の電位を低いレベルから高いレベルに上昇させていくと、電流密度は徐々に小さくなり、ある電位で分極曲線は極小値を示す。この電流密度が極小となるときの電位は「自然電極電位（腐食電位）」と称されている。自然電極電位が与えられているとき、図1
10
に示す電極反応は平衡状態となる。

合金の自然電極電位が高いほど、電池反応が進行しにくくなる。自然電極電位よりも高いレベルに電位を上昇させてゆくと、再び電流密度が上昇する。自然電極電位よりも電位が低いとき、試料電極ではカソード反応が進行し、自然電極電位よりも電位が高くなると、15
試料電極ではアノード反応が進行するからである。

従来より、 $R-Fe-B$ 系希土類焼結磁石の原料合金にCoを添加することにより、焼結磁石の耐腐食性が改善されることが知られている。しかしながら、その理由の詳細については、今まで明らかにはなっていなかった。

20
本発明者は、Coを添加した $Nd-Fe-B$ 系希土類磁石合金の分極曲線を実際に測定することにより、Coの添加が自然電極電位を上昇させることを確認した。図3は、 $Nd_{11.8}Fe_{82.2}B_{6.0}$ 合金におけるFeの一部をCoで置換した $Nd_{11.8}Fe_{82.2-x}$

$\text{Co}_x\text{B}_{6.0}$ 合金 ($x=0, 5, 10, 20, 50$) の分極曲線を示している。図3から明らかなように、 Co 置換量 (x) の増加に伴い、 $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.2-x}\text{Co}_x\text{B}_{6.0}$ 合金の自然電極電位が上昇している。この理由は、 Fe の標準酸化還元電位が -0.440 Vであるのに対し、 Co の標準酸化還元電位が -0.277 Vであるため、 Fe よりも Co の方が電気化学反応を生じさせにくく、 Co 置換によってアノード反応そのものが抑制されるためであると考えられる。

希土類焼結磁石の原料合金に Co を添加した場合、希土類焼結磁石の粒界相にも Co が存在し、粒界相において Co と希土類元素 R とが結合した各種金属間化合物が形成されていると考えられる。このような粒界相に存在する金属間化合物の自然電極電位と主相を構成する合金の自然電極電位との差が大きければ、主相合金の自然電極電位が高くとも、主相と粒界相との間で電池反応が進行するため、耐腐食性が劣化するおそれがある。

図4は、 Co を原料合金に添加することによって最終的に得られる焼結磁石の粒界相に形成され则认为される金属間化合物の自然電極電位と、 Co によって Fe の一部が置換された主相合金 ($\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.2-x}\text{Co}_x\text{B}_{6.0}$) の自然電極電位とを示している。図4から、主相を構成する合金と粒界相を構成する合金について、個々の腐食しやすさを評価することができる。

まず、主相合金 ($\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.2-x}\text{Co}_x\text{B}_{6.0}$) の自然電極電位に着目する。図4からわかるように、 Co 置換量 x が50原

子%以下の領域では、C o置換量 x の増大に伴って自然電極電位が上昇している。

次に、図5を参照する。図5は、F eの一部をC oで置換した合金 ($Nd_{11.8}Fe_{82.2-x}Co_xB_{6.0}$ 合金) について、高温高湿試験 (温度80℃、相対湿度90%) における重量変化と自然電極電位との関係を示している。図5からわかるように、自然電極電位が上昇するにつれて、合金の重量変化が小さくなっている。この重量変化は、合金における腐食の程度を示しており、重量変化が小さいほど、腐食が少ないことを意味する。

以上のことから、C o置換によって合金の自然電極電位が上昇するほど、腐食が進行しにくくなることがわかる。

次に、再び図4を参照しながら、粒界相に形成される金属間化合物の自然電極電位と主相合金の自然電極電位との関係を検討する。図5に示されるように、Nd金属 (Nd-metal) の自然電極電位は、-1.40V程度と低いものであるのに対して、主相を構成する $Nd_{11.8}Fe_{82.2}B_{6.0}$ の自然電極電位は-0.82V程度と相対的に高い。従って、主相合金が $Nd_{11.8}Fe_{82.2}B_{6.0}$ であり、粒界相合金がNd金属であると単純に仮定すると、両者の自然電極電位差は約0.7Vと大きく、電池反応による腐食が生じやすい。一方、原料合金に約30原子%のC oを添加した場合、主相合金は $Nd_{11.8}Fe_{82.2-x}Co_xB_{6.0}$ となり、粒界相合金は Nd_3Co (自然電極電位：-0.66V) を多く含むようになる。この場合、主相と粒界相との間の電位差は小さく、両者の間で電池

反応に起因する腐食は生じにくくなる。

このように、Coを添加した場合、主相では、Feの一部がCoで置換され、それによって主相の自然電極電位が上昇するとともに、粒界相では、Nd金属よりも自然電極電位の高いNd-Co系化合物が生成されやすくなる。そして、両者の間で自然電極電位の差が小さいため、電池反応になる腐食が生じにくくなると考えられる。

以上の結果から、主相合金の自然電極電位を高くするとともに、主相合金と粒界相合金との間における自然電極電位の差異を小さくすることにより、腐食抑制が可能になることがわかる。

本発明者は、以上の考察から、Co以外の添加金属元素の組み合わせを適切に選択することにより、今まで以上に高い耐腐食性を示す希土類焼結磁石を得ることに成功した。より具体的に言えば、本発明者は、Cr、Ni、および/またはAlでのFeの一部を置換するとともにBの一部をCで置換した合金によって希土類焼結磁石の主相を構成すれば、耐腐食性が著しく向上することを見いだして、本発明を想到するに至った。以下、この点をより詳細に説明する。

まず、ベースとなる合金として、 $Nd_{11.8}Fe_{82.2-x}M_xB_6$ 合金（ $M=Co、Ni、Cr、$ または Al ）を作製し、得られた合金の自然電極電位を測定した。図6は、置換量 x と自然電極電位との関係を示している。図6から、以下のことがわかる。

- ・ 置換量 x の増加に伴って、自然電極電位が上昇する。
- ・ 置換量 x が一定の場合、CrでFeを置換した場合に最も高い自然電極電位を得ることができる。

・NiでFeを置換した場合でも、置換量xが5原子%以上であれば、CoでFeを置換した場合と同等の自然電極電位を得ることができる。

次に、Coなどの添加元素でFeの一部を置換するとともに、Bの一部をCで置換することによって、自然電極電位が更に上昇することを説明する。

図7から図9は、それぞれ、Co、Ni、およびCrでFeを置換した合金 $Nd_{11.8}Fe_{82.2-x}M_xB_{6.0}$ 合金（ $M=Co, Ni, Cr$ 、またはAl）の自然電極電位と、それらの置換に加えてBの一部をCで置換した合金 $Nd_{11.8}Fe_{82.2-x}M_xB_{6.0-y}C_y$ 合金（ $M=Co, Ni, Cr$ 、またはAl）の自然電極電位を示している。図7から図9からわかるように、いずれの場合でも、CによるB置換が自然電極電位を更に大きく上昇させている。特に、CrおよびCを添加した場合に、すなわち、 $Nd_{11.8}Fe_{82.2-x}Cr_xB_{6.0-y}C_y$ 合金の自然電極電位が最も高くなっている。

前述したように、Crを原料合金に多く添加した場合には、磁石の残留磁束密度 B_r が低下し、その結果、最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ も低下するという問題があった。しかし、Cで主相合金のBの一部を置換すれば、耐腐食性を高いレベルに維持したまま、Cr添加量を低減することが可能になる。ただし、添加したCが主相合金のB置換に有効に使用されず、焼結磁石の粒界相に多く存在することになると、前述のように、粒界相で希土類元素とCと不純物で O_2 とが結合して焼結性が劣化するという問題がある。焼結性

が低下すると、高温で長時間のあいだ焼結工程を行う必要があるため、焼結磁石の結晶粒が粗大化し、磁石特性が劣化してしまうことになる。このため、単にCを原料合金へ添加しただけでは、従来技術の問題は解決しない。そこで、本発明では、粒界相ではなく主相
5 にCを高濃度に導入することによって、焼結性の低下を招かない構造を実現している。

(実施形態)

以下、本発明による希土類焼結磁石の製造方法について、好ましい実施形態を説明する。

10 [原料合金]

まず、主相用の原料合金をアルゴン雰囲気中において高周波溶解によって溶融し、合金溶湯を形成する。このような主相用合金としては、以下の組成を有するものを用いることが好ましい。

Rの含有濃度は11原子%以上16原子%以下、

15 Tの含有濃度は60原子%以上88原子%以下、

Crの含有濃度は0.2原子%以上2.5原子%以下、

Bの含有濃度は1原子%以上14原子%以下、

Cの含有濃度は0.5原子%以上5.0原子%以下。

本実施形態では、CrおよびCを主相中に濃縮するため、Nd₂

20 Fe₁₄B型化合物の化学量論的組成に近い組成を有する合金にCrおよび炭素を添加した合金を主相用合金として用いる。

次に、この合金溶湯を1350℃に保持した後、単ロール法によって合金溶湯を急冷し、例えば厚さ約0.3mmのフレーク状合金

5 鑄塊を得る。このときの急冷条件は、例えばロール周速度約 1 m/秒、冷却速度 500℃/秒、過冷却 200℃とする。こうして作製した急冷合金鑄片を、次の水素粉碎前に、1~10mmの大きさのフレーク状に粉碎する。このようにして、 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物を全体の50体積%以上含み、Cr、B、およびCを必須元素として含有する主相用合金を用意することができる。

10 なお、主相用合金中におけるCr濃度（主相用合金全体に占める質量比率）が0.2原子%を下回ると、耐腐食性の改善効果が現れないため、Cr濃度は0.2原子%以上であることが好ましい。逆に、Crの濃度が2.5原子%を超えると、焼結磁石の残留磁束密度 B_r が低下するため、Cr濃度は2.5原子%以下であることが好ましい。故に、Cr濃度の好ましい範囲は、0.2原子%以上2.5原子%以下であり、より好ましい範囲は0.3原子%以上2.0原子%以下である。

15 また、Cの濃度（主相用合金全体に占める質量比率）が0.5原子%を下回ると、耐腐食性の改善効果が現れないため、C濃度は0.5原子%以上であることが好ましい。逆に、Cの濃度が4.5原子%を超えると、焼結磁石の残留磁束密度 B_r が低下するため、C濃度は4.5原子%以下であることが好ましい。故に、C濃度の好ましい範囲は、0.5原子%以上4.5原子%以下であり、より好ましい範囲は1.0原子%以上4.0原子%以下である。

20 上記組成を有する主相用合金には、CrおよびCに加えて、0.1原子%以上10原子%以下のCo、Ni、および/またはAl、

Cuを添加しても良い。特に、Coの添加は耐腐食性を更に向上させるために有効である。

5 なお、添加したCが希土類下元素Rと結合すると好ましくないが、ストリップキャスト法などの急冷法によって作製すれば、R-C化合物の生成を抑制できる。具体的には、上記組成を有する原料合金の溶湯を100℃/秒以上10000℃/秒以下の速度で急冷・凝固すれば、添加Cは希土類元素Rと結合しにくくなり、Bと効率的に置換する。

10 なお、主相用合金は、組成が異なる複数の合金を含んでいても良い。例えば、BおよびCの合計量（Q含有量）が0.8質量%以上1.0質量%以下の第1合金と、BおよびCの合計量（Q含有量）が1.2質量%以上1.4質量%以下である第2合金とを、主相用合金として用いても良い。この場合、上記の第1合金および第2合金とを混合する工程が必要になるが、この混合は、主相用合金の微
15 粉碎工程に行ってもよいし、粗粉碎工程に行ってもよい。

20 Q含有量の異なる第1および第2合金を混合することにより、第1合金から生成される R_2T_{17} 相が、第2合金に由来する余分な（BまたはC）と結合するため、添加したCが主相内にとどまりやすくなる。そのため、主相用合金のCが粒界相に流出した場合に生じるNd-O-C化合物の生成を抑制し、磁気特性の低下を防ぐことができる。

また、Q含有量が相対的に多い第2合金を第1合金に加えることにより、BおよびCの組成比率が増加するため、 R_2T_{17} 相が R_2

T₁₄B相に変化し、磁石特性（保磁力）が向上する効果も得られる。

本実施形態では、上記の主相用合金に加えて、Rの含有濃度が60原子%以上80原子%以下、Coの含有濃度が20原子%以上40原子%以下の液相用合金を用意する。液相用合金は、焼結工程で主相合金よりも早くに溶融し、液相焼結の進行に寄与する。液相用合金は、最終的には、焼結磁石の粒界相を構成することになる。

本発明は、CrおよびC（特にC）を主相中に濃縮する一方で、粒界相のC濃度をできるだけ低く抑えることを特徴とする。粒界相のC濃度が高くなると、焼結性が低下してしまうためである。従って、液相用合金としては、Cを意図的には添加しない合金を用いることが好ましい。

また、本発明では、主相と粒界相との間における自然電極電位の差を小さくするため、希土類元素RとCoを主に含有するR-Co合金を液相用合金として用いる。そうすることにより、最終的な焼結磁石の粒界相中に、自然電極電位が-0.70V以上の金属間化合物を粒界に生成しやすくなる。粒界相としては、R₃Coを含むことが好ましく、液相用合金としては、R₃Coを生成しやすい組成を有することが望ましい。このため、液相用合金に占める希土類元素Rの濃度は60原子%以上80原子%以下、Coの濃度は20原子%以上40原子%以下に設定することが好ましい。具体的には、Nd：60原子%およびCo：40原子%を含有する合金を用いることができる。

液相合金中のRは、液相の生成に重要な役割を果たし、Coは希土類元素Rと結合して、自然電極電位が主相に近い化合物の生成に寄与する。液相合金中のCoが20原子%を下回ると、最終的な粒界相の自然電極電位が十分に高くなり、主相と粒界相との間における自然電極電位差が大きくなるため、耐腐食性が十分に発現しなくなる。一方、液相合金中のCoが40原子%を超えて多くなりすぎると、最終的に得られる焼結磁石の粒界相に強磁性の RCo_2 が生成されやすくなるので磁石特性が劣化し、好ましくない。

上記の組成の液相合金も、前述した主相合金と同様に、ストリップキャスト法などの急冷法によって作製することができる。

なお、液相合金中に希土類元素やCo以外の元素（例えばC、B、Crなど）が存在していたとしても、その割合が液相合金全体の30原子%以下であれば問題ない。

[第1 粉碎工程]

上記の主相合金および液相合金のフレーク状に粗く粉碎された鋳片を複数の原料パック（例えばステンレス鋼製）に充填し、ラックに搭載する。この後、原料パックが搭載されたラックを水素炉の内部へ挿入する。次に、水素炉の蓋体を閉じ、水素脆化処理（以下、「水素粉碎処理」と称する場合がある）工程を開始する。水素粉碎処理は、例えば図10に示す温度プロファイルに従って実行する。図10の例では、まず真空引き過程Iを0.5時間実行した後、水素吸蔵過程IIを2.5時間実行する。水素吸蔵過程IIでは、炉内に水素ガスを供給し、炉内を水素雰囲気にする。そのときの水素圧力

は、200～400kPa程度が好ましい。

続いて、0～3Pa程度の減圧下で脱水素過程IIIを5.0時間実行した後、アルゴンガスを炉内に供給しつつ、原料合金の冷却過程IVを5.0時間実行する。

5 冷却過程IVにおいて炉内の雰囲気温度が比較的に高い段階（例えば、100℃を超えるとき）では、常温の不活性ガスを水素炉の内部に供給し、冷却する。その後、原料合金温度が比較的低いレベルに低下した段階（例えば、100℃以下のとき）で、常温よりも低い温度（例えば室温マイナス10℃程度）に冷却した不活性ガスを
10 水素炉10内部に供給することが冷却効率の観点から好ましい。アルゴンガスの供給量は、10～100Nm³/min程度にすればよい。

原料合金の温度が20～25℃程度にまで低下したら、ほぼ常温（室温よりも低いが、室温との差が5℃以下の範囲の温度）の不活性ガスを水素炉内部に送風し、原料の温度が常温レベルに達するのを待つことが好ましい。こうすることによって、水素炉の蓋体を開放した際に、炉内部で結露が生じる事態を避けることができる。結露によって炉内部に水分が存在していると、真空引き工程でその水分が凍結・気化するため、真空度を上昇させにくくなり、真空引き
15 過程Iに要する時間が長くなってしまわないので好ましくない。

20 水素粉碎後の粗粉碎合金粉末を水素炉から取り出す際、粗粉碎粉が大気と接触しないように、不活性雰囲気下で取り出し動作を実行することが好ましい。そうすれば、粗粉碎粉が酸化・発熱すること

が防止され、磁石の磁気特性が向上するからである。次に、粗粉碎された原料合金は複数の原料パックに充填され、ラックに搭載される。

水素粉碎によって、主相用合金および液相用合金は、いずれも、
5 0. 1 mm～数mm程度の大きさに粉碎され、その平均粒径は500 μm以下となる。水素粉碎後、脆化した原料合金をロータリクーラ等の冷却装置によって、より細かく解砕するとともに冷却することが好ましい。比較的高い温度状態のまま原料を取り出す場合は、ロータリクーラ等による冷却処理の時間を相対的に長くすれば良い。

10 水素粉碎により作製した粗粉碎粉の表面には、Ndが多く露出しており、非常に酸化されやすい状態にある。

なお、主相用合金および液相用合金の粗粉碎粉は、上述したように、主相用合金および液相用合金に対して同時に水素脆化処理を施すことによって作製してもよいが、主相用合金および液相用合金を
15 別々に粗粉碎してもよい。

[第2粉碎工程]

第1粉碎工程で作製された主相用合金の粗粉碎粉および液相用合金の粗粉碎粉を混合した後、この混合粉末に対して、ジェットミル
20 粉碎装置を用いて微粉碎を実行する。本実施形態で使用するジェットミル粉碎装置にはサイクロン分級機が接続されている。

ジェットミル粉碎装置は、第1粉碎工程で粗く粉碎された希土類合金（粗粉碎粉）の供給を受け、粉碎機内で粉碎する。粉碎機内で
粉碎された粉末はサイクロン分級機を経て回収タンクに集められる。

以下、より詳細に説明する。

粉砕機内に導入された粗粉砕粉は、内部のノズルから高速噴射された不活性ガスによって粉砕機内に巻き上げられ、粉砕機内で高速気流とともに旋回する。そして、被粉砕物同士の相互衝突によって

5 細かく粉砕される。

このようにして微粉砕された粉末粒子は上昇気流に乗って分級ロータに導かれて分級ロータで分級され、粗い粉体は再度粉砕されることになる。所定粒径以下に粉砕された粉体は、サイクロン分級機の分級機本体内に導入される。分級機本体内では、所定粒径以上の

10 相対的に大きな粉末粒子が下部に設置された回収タンクに堆積されるが、超微粉は不活性ガス気流とともに排気パイプから外部に排出される。

本実施形態では、ジェットミル粉砕装置内に導入する不活性ガス中に僅かに酸素（20000ppm以下、例えば10000ppm程度）を混入する。これにより、微粉砕粉の表面を適度に酸化し、

15 微粉砕粉が大気雰囲気と接触したときに急激な酸化・発熱が生じないようにしている。優れて磁石特性を得るためには、粉末中の酸素量が重量比率で2000ppm以上8000ppm以下の範囲内に調節することが好ましい。

20 粉末中の酸素量が8000ppmを超えて多くなりすぎると、次の焼結工程で、希土類元素が酸化物の生成に消費されてしまうため、液相生成に寄与する希土類元素の量が減少してしまい、その結果、焼結性が低下したり、主相比率の減少によって磁石特性が劣化して

しまうことになるので好ましくない。

本実施形態では、粉末の平均粒径（FSSS粒度）を $1.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下（例えば $3\mu\text{m}$ ）に設定する。

5 なお、最終的な焼結磁石中に占める主相および粒界相の好ましい体積比率を考慮して、合金全体に対する液相用合金の体積比率は2%以上20%以下の範囲内に設定されることが好ましい。

〔プレス成形〕

10 本実施形態では、上記方法で作製された混合粉末に対し、ロッキングミキサー内で潤滑剤を例えば0.3wt%添加・混合し、潤滑剤で合金粉末粒子の表面を被覆する。潤滑剤としては、脂肪酸エステルを石油系溶剤で希釈したものをを用いることができる。本実施例では、脂肪酸エステルとしてカプロン酸メチルを用い、石油系溶剤としてはイソパラフィンを用いる。カプロン酸メチルとイソパラフィンの重量比は、例えば1：9とする。このような液体潤滑剤は、
15 粉末粒子の表面を被覆し、粒子の酸化防止効果を発揮するとともに、プレス時の配向性および粉末成形性を向上させる機能（成形体の密度が均一となり、ワレ・ヒビなどの欠陥を無くすこと）を発揮する。

20 なお、潤滑剤の種類は上記のものに限定されるわけではない。脂肪酸エステルとしては、カプロン酸メチル以外に、例えば、カプリル酸メチル、ラウリル酸メチル、ラウリン酸メチルなどを用いても良い。溶剤としては、イソパラフィンに代表される石油系溶剤やナフテン系溶剤等を用いることができる。潤滑剤添加のタイミングは

任意であり、例えばジェットミル粉碎装置による微粉碎前、微粉碎中、微粉碎後のいずれであっても良い。液体潤滑剤に代えて、あるいは液体潤滑剤とともに、ステアリン酸亜鉛などの固体（乾式）潤滑剤を用いても良い。

- 5 次に、上述の方法で作製した磁性粉末を公知のプレス装置を用いて配向磁界中で成形する。印加する配向磁界の好ましい範囲は、0.5 T以上8 T以下（例えば1.1 T）である。こうして、密度が例えば3.5 g/cm³以上5.0 g/cm³以下（例えば4.2 g/cm³）程度の成形体を作製する。

10 〔焼結工程〕

- 次に、この成形体を焼結する。焼結は、例えば、アルゴン雰囲気中において1080℃で4時間程度保持することによって行うことができる。このような条件で焼結工程を行う代わりに、650～1000℃の範囲内の温度で10～240分間保持した後、上記の保持温度よりも高い温度（例えば1000～1100℃）で焼結を更に進めるようにしてもよい（2段階焼結）。温度が650～1000℃のとき、液相用合金の粉末から優先的に熔融し、液相が生成されるため、2段階の焼結工程を行えば、焼結が効率的に進むため、高温処理時間を短縮でき、焼結工程中における粒成長を抑制できるからである。
- 15
- 20

このようにして得られた希土類焼結磁石（焼結密度：例えば7.60 g/cm³）は、R₂T₁₄Q型正方晶化合物の主相と、主相を取り囲む粒界相とを有する希土類焼結磁石であって、主相における

前記 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物は、Feの一部を置換したCrと、
硼素の一部を置換した炭素とを必須元素として含有し、かつ、主相
の炭素濃度は、粒界相の炭素濃度よりも高いという特徴を有してい
る。このため、主相の自然電極電位は、 $-0.75V$ 以上に上昇し、
5 主相自体の耐腐食性が向上している。

また、上記希土類焼結磁石の粒界相は、粒界相全体の50原子%
以上90原子%以下を占めるCoを含有しており、特に R_3Co 化
合物を含んでいる。その結果、粒界層の自然電極電位も $-0.75V$
10 V 以上に上昇し、かつ、主相および粒界相の間における自然電極電
位の差が $0.6V$ 以下に抑えられている。このため、主相と粒界相
との間で電池反応に起因する腐食が生じることも防止される。

このように、主相および粒界相の自然電極電位が、いずれも、 $-0.75V$ 以上であり、かつ、主相および粒界相の間における自然
電極電位の差が $0.6V$ 以下であるため、耐腐食性が著しく向上し、
15 焼結磁石の表面を保護膜で覆わなくとも、長期の実用に耐える磁石
が実現する。主相の自然電極電位は、 $-0.82V$ 以上であること
が好ましく、 $-0.8V$ 以上であることが更に好ましい。

また、粒界相にはRとCとが結合した化合物がほとんど生成され
ず、焼結も容易である。このため、焼結磁石中の結晶粒が粗大化せ
20 ず、また、磁石特性を劣化させるような化合物の生成も抑制されて
いるため、優れた磁石特性（例えば、残留磁束密度 $B_r: 1.1T$
以上、保磁力 $iH_c: 900kA/m$ 以上）を実現できる。

なお、以上説明してきた実施形態では、組成の異なる2種類の合

金を用いる方法（２合金法）で焼結磁石を作製しているため、粒界相よりも主相にCrおよびCを効率的に濃縮することが容易である。しかし、本発明の焼結磁石は、これに限定されず、他の方法によっても製造される。

5 （実施例）

主相用合金として、Nd：12.35原子%、Fe：75.92原子%、B：3.20原子%、C：3.20原子%、Cr：2.13原子%、Co：3.20原子%の組成を有するストリップキャスト合金Aを用意し、液相用合金として、Nd：60原子%、Co：40原子%の組成を有するストリップキャスト合金Bを用意した。

上記合金AおよびBを体積比率9：1の割合で混合し、水素脆化によって粗粉碎した後、ジェットミルで微粉碎し、平均粒径3.0 μm の微粉碎粉を作製した。

次に、この微粉碎粉を1.1 Tの配向磁界中で圧縮成形し、成形密度4.0 g/cm^3 の成形体を作製した。この成形体に対してアルゴン雰囲気中で1075℃で4時間の焼結工程を行った。得られた焼結体密度は7.55 g/cm^3 であった。主相では、Feの一部がCrで置換され、硼素の一部がCで置換され、主相におけるC濃度は、粒界相の炭素濃度よりも高かった。

20 焼結磁石の磁石特性を測定したところ、残留磁束密度 B_r は1.3 T、保磁力 iH_c は1280 kA/m だった。また、温度80℃、相対湿度90%、時間500時間以上の高温高湿実験によっても、焼結磁石はほとんど腐食しなかった（錆びなかった）。

産業上の利用可能性

5 本発明によれば、CrおよびCを主相に導入することによって主相合金の自然電極電位を上昇させるとともに、粒界相ではR-C-O化合物などの自然電極電位が主相の自然電極電位に近い化合物を形成することにより、焼結性と耐腐食性の両方に優れた焼結磁石を提供することができる。これにより、表面保護膜を形成しなくとも錆びない希土類焼結磁石を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物（Rは少なくとも1種の希土類
元素、TはFeを必須とする少なくとも1種の遷移金属元素、Qは
5 硼素および／または炭素）の主相と、前記主相を取り囲む粒界相と
を有する希土類焼結磁石であって、

前記主相における前記 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物は、Feの一部
を置換したCrと、硼素の一部を置換した炭素とを必須元素として
含有し、

10 前記主相の炭素濃度は、粒界相の炭素濃度よりも高いことを特徴
とする希土類焼結磁石。

2. 前記粒界相は、粒界相全体の50原子%以上90原子%以
下を占めるCoを含有している、請求項1に記載の希土類焼結磁石。

15 3. 前記粒界相は R_3Co 化合物を含んでいる、請求項2に記載
の希土類焼結磁石。

4. 前記主相における前記 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物は、Fe
20 の一部を置換したCoを必須元素として含有している、請求項1か
ら3のいずれかに記載の希土類焼結磁石。

5. Rの含有濃度は12原子%以上18原子%以下、

Tの含有濃度は60原子%以上88原子%以下、

Crの含有濃度は0.1原子%以上2.4原子%以下、

Bの含有濃度は0.5原子%以上13原子%以下、

Cの含有濃度は0.4原子%以上4.5原子%以下である、請求

5 項1から4のいずれかに記載の希土類焼結磁石。

6. $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物（Rは少なくとも1種の希土類
元素、TはFeを必須とする少なくとも1種の遷移金属元素、Qは
硼素および／または炭素）の主相と、前記主相を取り囲む粒界相と
10 を有する希土類焼結磁石であって、

前記 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物の自然電極電位が-0.75V以
上であることを特徴とする希土類焼結磁石。

7. 前記 $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物の自然電極電位と前記粒界
15 相の自然電極電位との差異が0.6V以下であることを特徴とする
請求項6に記載の希土類焼結磁石。

8. $R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物（Rは少なくとも1種の希土類
元素、TはFeを必須とする少なくとも1種の遷移金属元素、Qは
20 硼素および／または炭素）の主相と、前記主相を取り囲む粒界相と
を有する希土類焼結磁石の製造方法であって、

$R_2T_{14}Q$ 型正方晶化合物を全体の50体積%以上含み、Cr、
硼素、および炭素を必須元素として含有する主相用合金、ならびに、

RおよびC oを含有する液相用合金の粉末を用意する工程と、
前記粉末を焼結し、それによって、前記主相の炭素濃度が前記粒
界相の炭素濃度よりも高い希土類焼結磁石を作製する工程と、
を含む希土類磁石の製造方法。

5

9. 前記主相用合金において、

Rの含有濃度は11原子%以上16原子%以下、

Tの含有濃度は60原子%以上87原子%以下、

Crの含有濃度は0.2原子%以上2.5原子%以下、

10

Bの含有濃度は1原子%以上14原子%以下、

Cの含有濃度0.5原子%以上5.0原子%以下である、請求項
8に記載の希土類焼結磁石の製造方法。

15

10. 前記主相用合金として、0.8質量%以上1.0質量%以
下のQを含有する第1合金と、1.2質量%以上1.4質量%以下
のQを含有する第2合金と用いる、請求項9に記載の希土類焼結磁
石の製造方法。

20

11. 前記液相用合金において、

Rの含有濃度は60原子%以上80原子%以下、

C oの含有濃度20原子%以上40原子%以下である、請求項9
に記載の希土類焼結磁石の製造方法。

12. 前記主相用合金および前記液相用合金の合計に対する前記液相用合金の比は、2体積%以上20体積%以下の範囲内に設定される、請求項8から11のいずれかに記載の希土類焼結磁石の製造方法。

5

13. 前記主相用合金のための原料合金の溶湯を用意する工程と、

前記原料合金の溶湯を100秒以上10000℃/秒以下の速度で冷却し、凝固させる工程と、

10

を更に含む請求項8から12のいずれかに記載の希土類焼結磁石の製造方法。

図 1

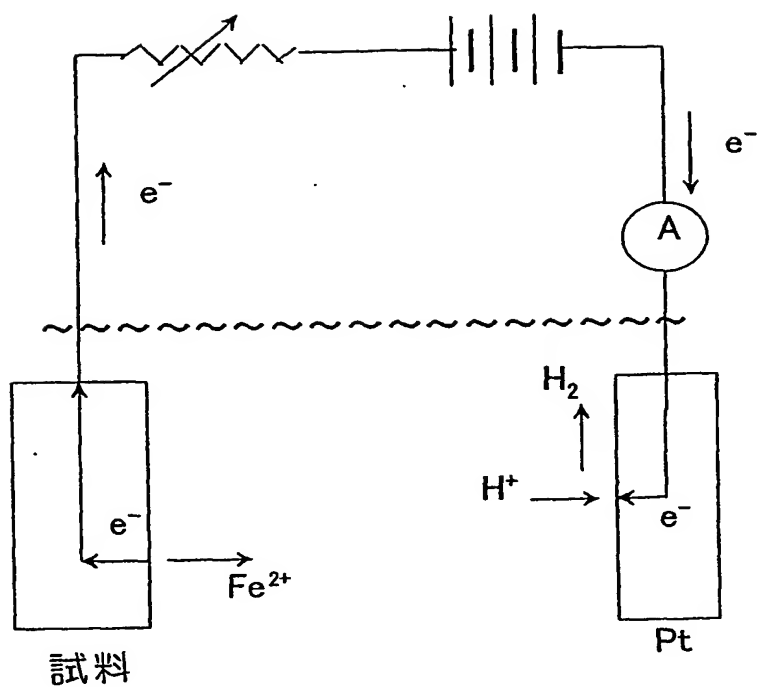


図 2

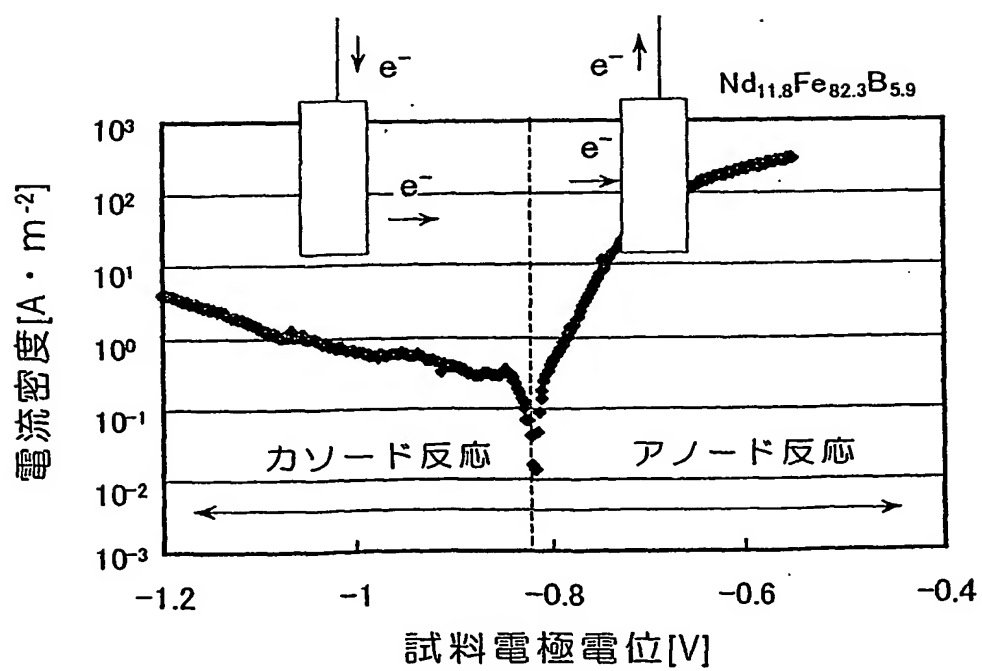


図3

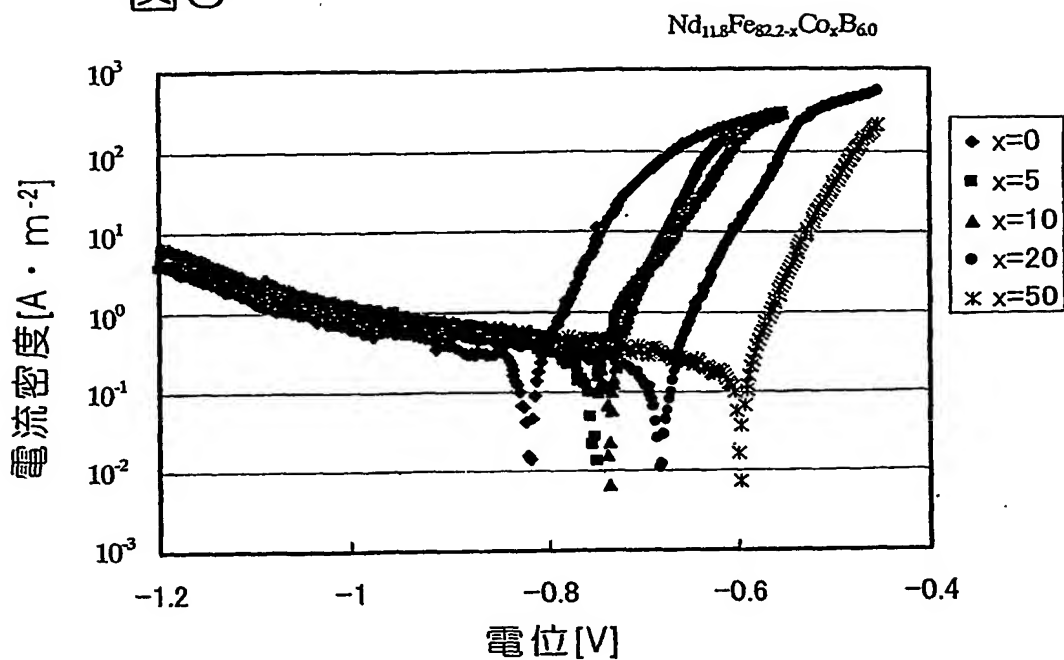


図4

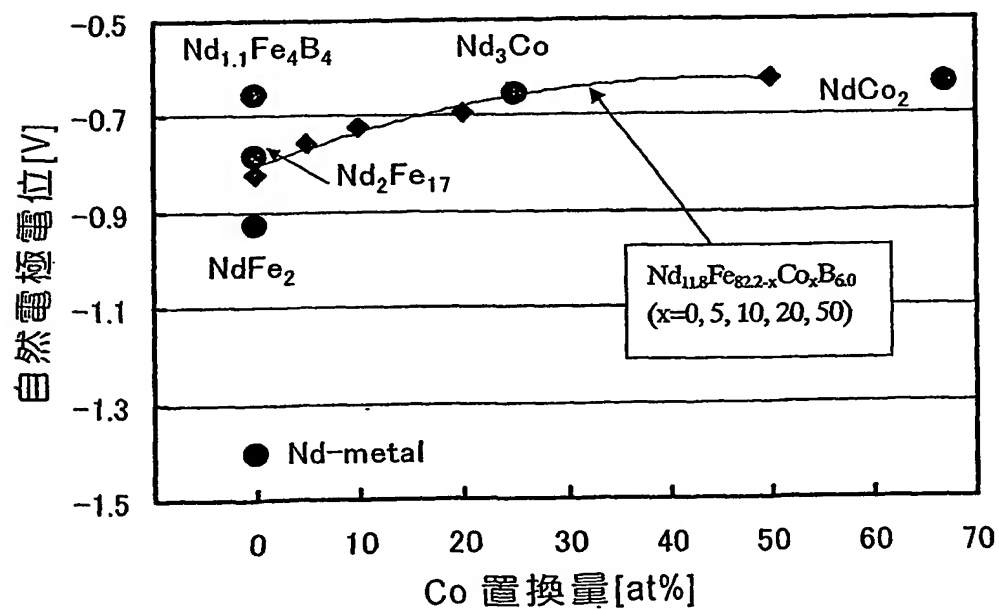


図5

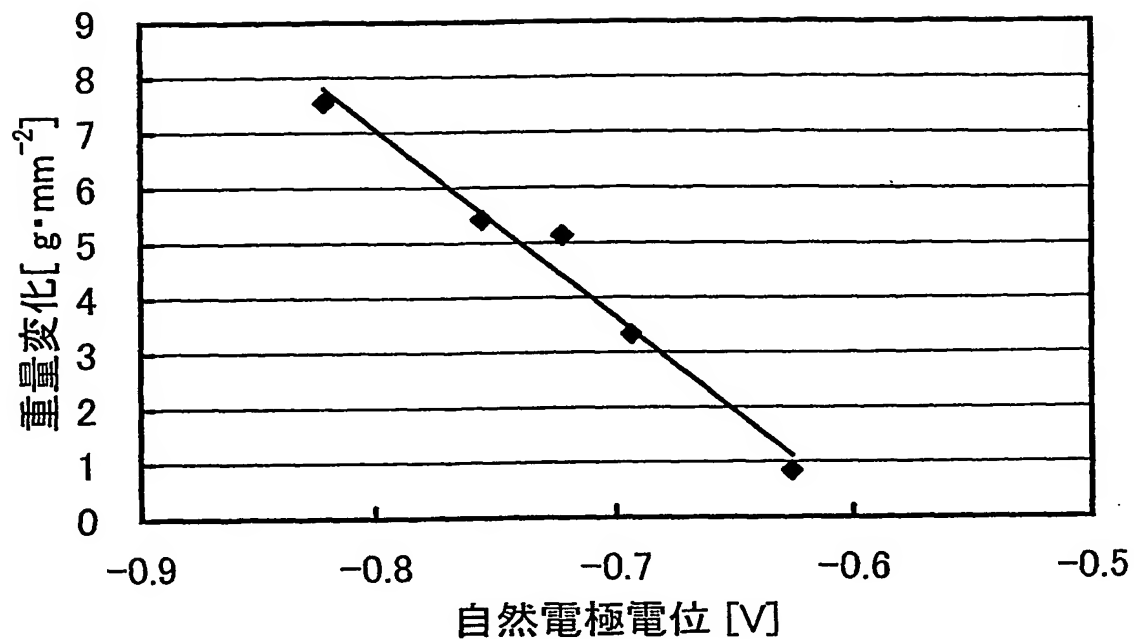


図6

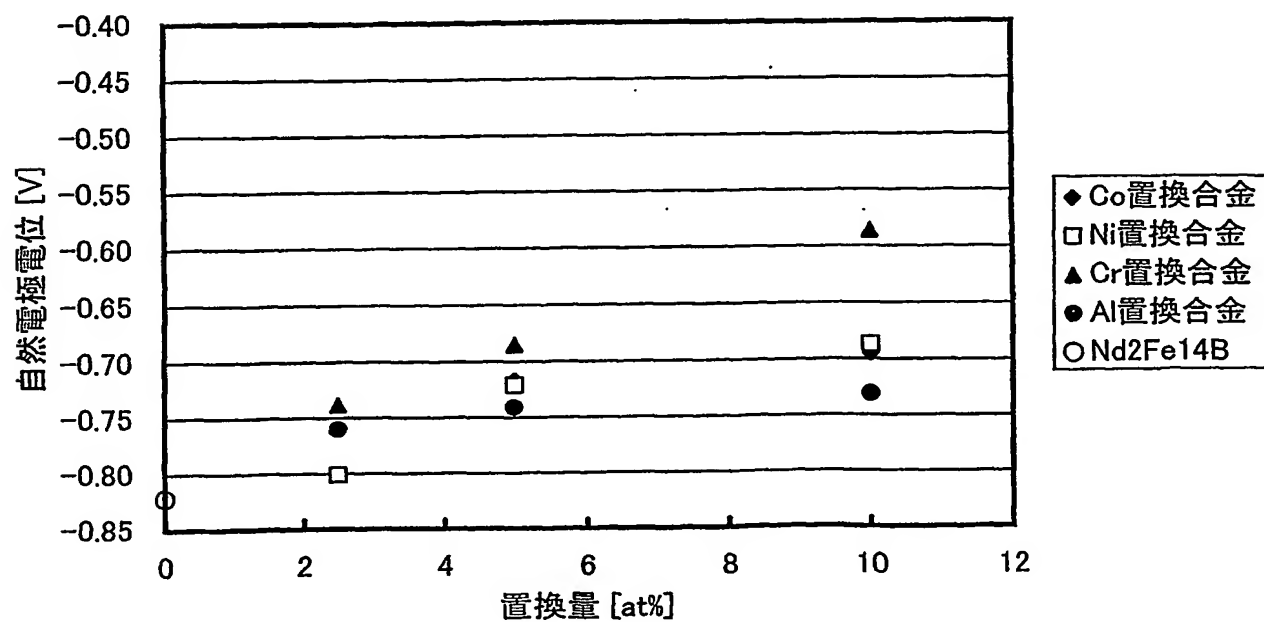


図7

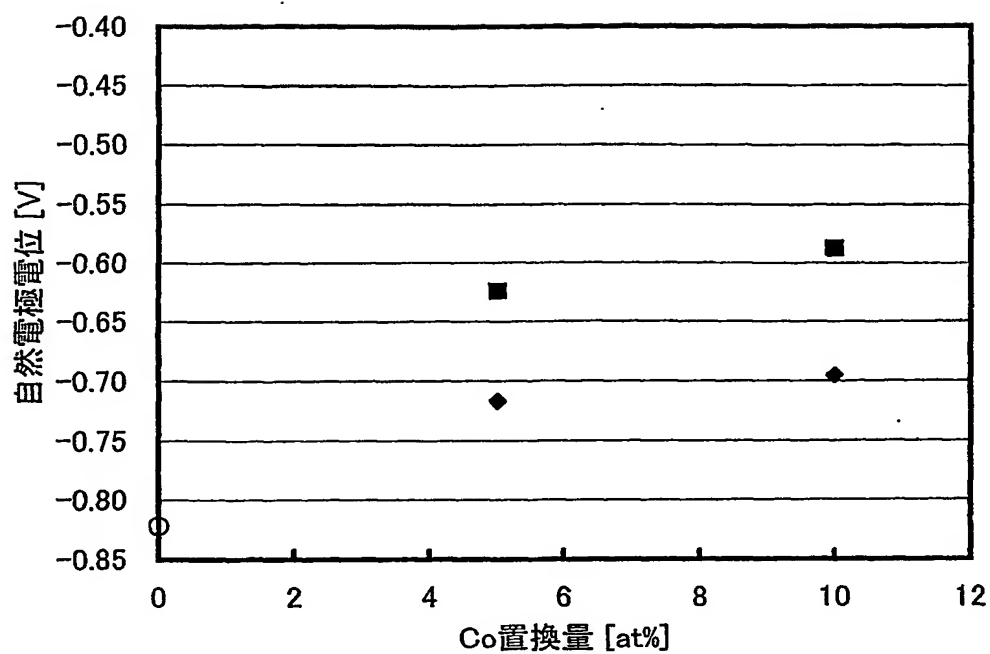


図8

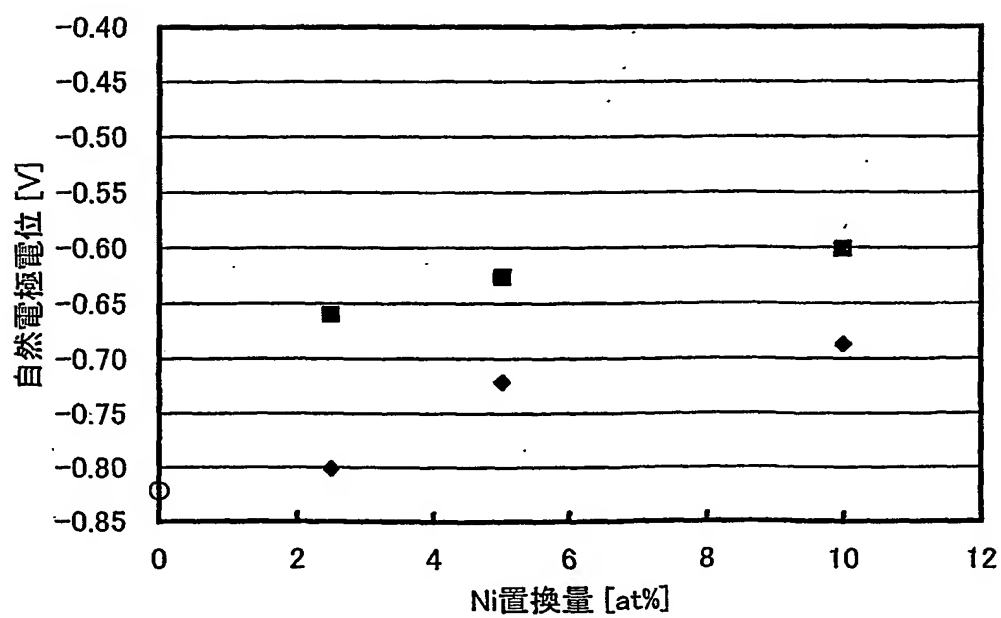


図9

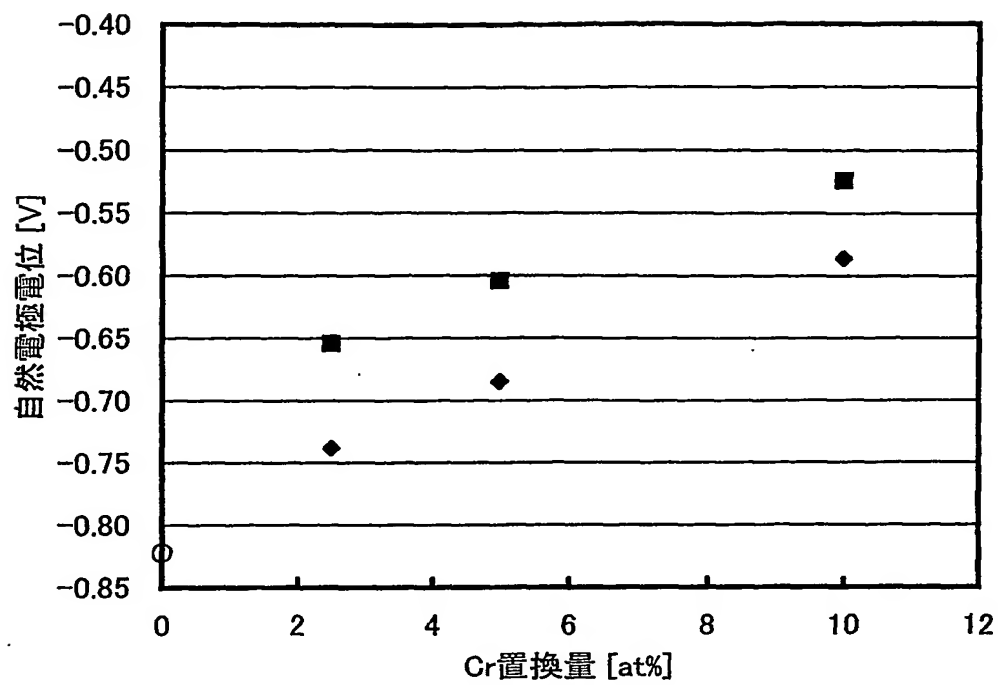
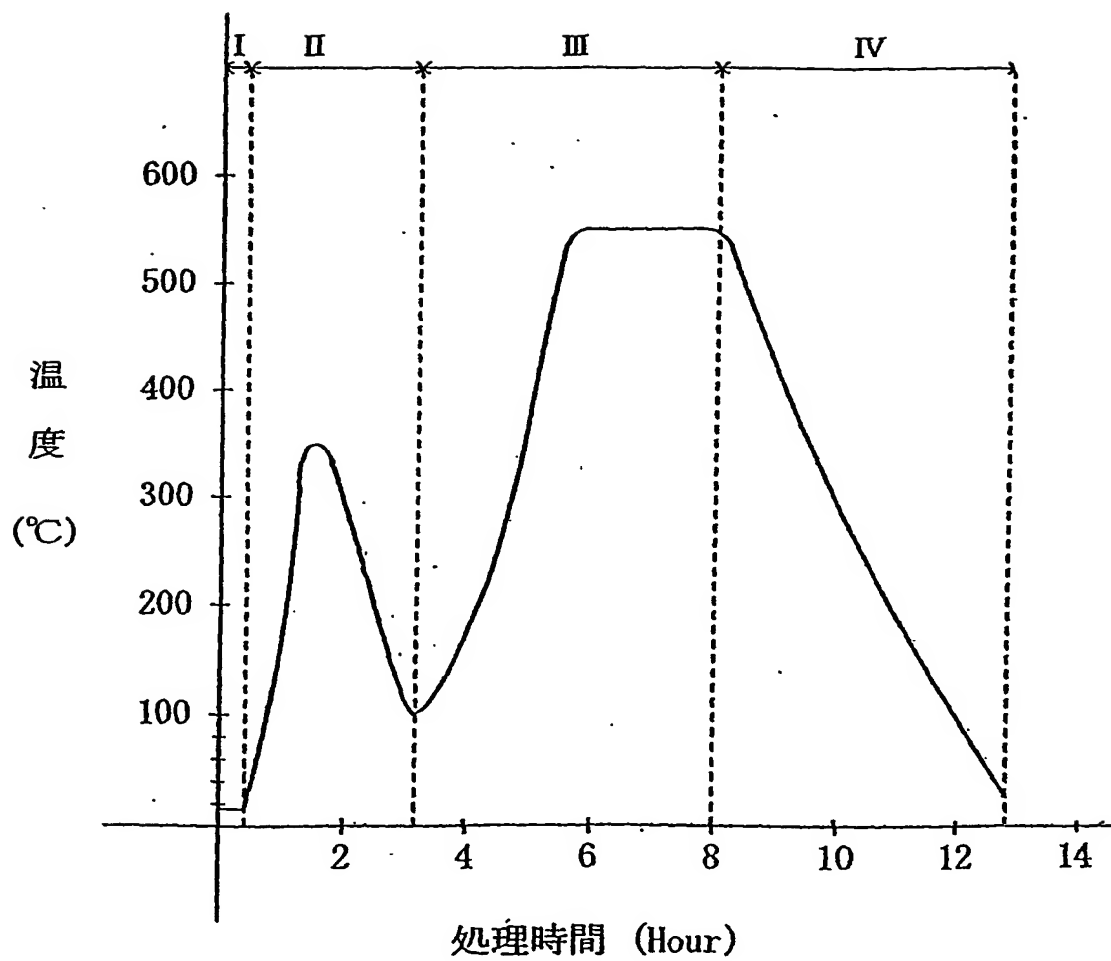


図 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01F1/04, 1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01F1/04, 1/08Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-283016 A (TDK Corp.), 27 October, 1995 (27.10.95), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-13
Y	JP 7-176414 A (TDK Corp.), 14 July, 1995 (14.07.95), Full text; Figs. 1 to 4 & EP 1073069 A & EP 0651401 A & US 5595608 A	1-13
Y	JP 2000-286118 A (TDK Corp.), 13 October, 2000 (13.10.00), Full text (Family: none)	10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 August, 2003 (25.08.03)Date of mailing of the international search report
09 September, 2003 (09.09.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07231

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-122601 A (Tokin Corp.), 10 May, 1990 (10.05.90), Full text (Family: none)	6-7
A	JP 9-20953 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 21 January, 1997 (21.01.97), Full text (Family: none)	1
A	JP 1-219142 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 01 September, 1989 (01.09.89), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/04, 1/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/04, 1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-283016 A (ティーディーケイ株式会社) 1995. 10. 27, 全文, 第1図 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 7-176414 A (ティーディーケイ株式会社) 1995. 07. 14, 全文, 第1-4図 & EP 1073069 A & EP 0651401 A & US 5595608 A	1-13
Y	JP 2000-286118 A (ティーディーケイ株式会社) 2000. 10. 13, 全文 (ファミリーなし)	10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 08. 03

国際調査報告の発送日

09.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 正文



5 R

3142

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2-122601 A (株式会社トーキン) 1990. 05. 10, 全文 (ファミリーなし)	6-7
A	JP 9-20953 A (住友特殊金属株式会社) 1997. 01. 21, 全文 (ファミリーなし)	1
A	JP 1-219142 A (住友特殊金属株式会社) 1989. 09. 01, 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	1